

UNIVERSITÉ DE PARIS
ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1912-1913

N° 11

CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE
DES
PROPRIÉTÉS DU TUNGSTÈNE
ET DE QUELQUES TERRES RARES
AINSI QU'A LEURS SÉPARATION ET DOSAGE

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(PHARMACIE)

Présentée et soutenue le Juin 1913

PAR

Aron J. SCHAPIRA

PHARMACIEN-CHIMISTE DIPLOMÉ DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE
CHIMISTE DE LA SOCIÉTÉ ANONYME POUR LE COMMERCE DES TARTRES A MONTPELLIER

JURY : { MM. VILLIERS, *Président.*
LEBEAU, *Professeur.*
BOUGAULT, *Agrégé.*

MONTPELLIER
IMPRIMERIE FIRMIN ET MONTANE
Rue Ferdinand-Fabre et Quai du Verdanson

1913

CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE
DES
PROPRIÉTÉS DU TUNGSTÈNE
ET DE QUELQUES TERRES RARES
AINSI QU'A LEURS SÉPARATION ET DOSAGE

UNIVERSITÉ DE PARIS
ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1912-1913

N° 11

CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE
DES
PROPRIÉTÉS DU TUNGSTÈNE
ET DE QUELQUES TERRES RARES
AINSI QU'A LEURS SÉPARATION ET DOSAGE

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(PHARMACIE)

Présentée et soutenue le Juin 1913

PAR

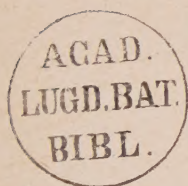
Aron J. SCHAPIRA

PHARMACIEN-CHIMISTE DIPLOMÉ DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE
CHIMISTE DE LA SOCIÉTÉ ANONYME POUR LE COMMERCE DES TARTRES A MONTPELLIER

JURY : { MM. VILLIERS, *Président.*
LEBEAU, *Professeur.*
BOUGAULT, *Agrégé.*

MONTPELLIER
IMPRIMERIE FIRMIN ET MONTANE
Rue Ferdinand-Fabre et Quai du Verdanson

1913



PERSONNEL DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. GAUTIER, Directeur, ✱, ☉ I.
BOURQUELOT, Assesseur, ✱, ☉ I.
E. MUSSON, Secrétaire, ✱, ☉ I.

PROFESSEURS

MM. GUIGNARD, Membre de l'Institut,
O. ✱, ☉ I. Botanique générale.
VILLIERS, ✱, ☉ I. Chimie analytique.
BOURQUELOT, ✱, ☉ I. Pharmacie galénique.
GAUTIER, ✱, ☉ I. Chimie minérale.
RADAIS, ✱, ☉ I. Cryptogamie.
BÉHAL, O. ✱, ☉ I. Chimie organique.
PERROT, ✱, ☉ I. Matière médicale.
COUTIÈRE, ✱, ☉ I. Zoologie.
BERTHELOT, ☉ I. Physique.
GRIMBERT, ✱, ☉ I. Chimie biologique.
MOUREU, Membre de l'Institut,
✱, ☉ I. Pharmacie chimique.
LEBEAU, ☉ I. Toxicologie.
DELEPINE, ☉ I. Minéralogie et Hydrologie

Directeur honoraire : M. GUIGNARD, O. ✱, ☉ I.
Professeurs honoraires : MM. JUNGFLEISCH, O. ✱, ☉ I.
BOUCHARDAT, O. ✱, ☉ I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. GUERBET, ☉ I.	MM. GUÉRIN, ☉ I.
VALEUR, ☉ A.	GUÉGUEN, ☉ I.
BOUGAULT, ☉ I.	LUTZ, ☉ I.
TASSILLY, ☉ I.	HÉRISSEY, ☉ I.

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, ☉ I. Chimie générale.
COUSIN, ☉ I. Chimie analytique.
SOUÈGES, ☉ A. Micrographie.
MOURLOT, ☉ I. Physique.
BARTHELAT, ☉ I. Microbiologie.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. JAVILLIER, ☉ A.
Bibliothécaire en chef : M. DORVEAUX, ☉ I.

A MES CHERS PARENTS

Témoignage de ma profonde gratitude

A. SCHAPIRA.

A M. LE PROFESSEUR DOCTEUR DUPARC

Hommage de profonde reconnaissance

A. SCHAPIRA.

Qu'il me soit permis de remercier M. le professeur Duparc pour l'intérêt qu'il m'a porté pendant la durée de mes études.

Je tiens à remercier également M. Max Wunder, premier assistant au Laboratoire de Chimie Analytique, pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de me donner pendant la durée de ce travail.

Monsieur le Professeur Villiers a bien voulu s'intéresser à la publication de ma thèse et je le prie de bien vouloir agréer mes remerciements les plus sincères.

A. SCHAPIRA.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547505_0033

INTRODUCTION

L'électrométallurgie, et avec elle l'emploi des métaux et des terres rares prend journellement plus d'extension dans l'industrie.

Beaucoup de minerais qui, autrefois, n'étaient pas employés font aujourd'hui l'objet d'une exploitation et d'un commerce florissant et naturellement l'intérêt qu'on prend à leur étude croît en raison de leur importance.

Dans l'industrie des aciers, on fabrique de grandes quantités d'aciers au tungstène.

Ce métal se trouve dans la nature sous forme de tungstate de calcium, de fer et de manganèse, plus rarement comme tungstate de plomb.

Tout chimiste qui a eu à faire des analyses de substances renfermant soit le tungstène, le molybdène, le vanadium, le niobium, le tantale ou les terres rares, sait fort bien que les méthodes de vérification sont souvent défectueuses, mais le dosage exact de ces éléments et leur séparation offrent souvent des difficultés énormes.

Toute étude qui se rattache à ce sujet présente donc un intérêt pratique, c'est pourquoi M. le professeur L. Duparc nous a engagé à nous occuper de cette question et nous a donné comme sujet de travail « le tungstène ».

Comme celui-ci se rattache aux terres rares par l'état dans lequel on le trouve dans la nature, nous avons été tout naturellement amené à nous occuper aussi de ces

corps, ce qui nous donne pour notre publication l'arrangement suivant.

Dans un premier chapitre, nous traitons de la séparation du tungstène d'avec le glucinium, le fer et l'aluminium.

Le second chapitre comprend l'exposé de nos recherches sur l'action des carbonates alcalins sur les terres rares et sur la façon dont ces oxydes ainsi désagregés par les carbonates alcalins se comportent vis-à-vis de l'acide chlorhydrique.

Enfin dans le troisième chapitre nous décrivons nos essais concernant la séparation du tungstène d'avec le thorium, le lanthane, le cérium, l'erbium et le mélange de neodyme et de praseodyme constituant l'ancien didyme.

CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE
DES
PROPRIÉTÉS DU TUNGSTÈNE
ET DE QUELQUES TERRES RARES
AINSI QU'À LEURS SÉPARATION ET DOSAGE

CHAPITRE PREMIER

L'acide tungstique TuO_3 sur lequel nous avons expérimenté nous a été fourni par la maison C.-F. Kahlbaum de Berlin.

C'est une poudre jaune inaltérable à l'air, cependant nous l'avons conservée dans un flacon hermétiquement fermé et nous avons pris pour chaque expérience la quantité voulue que nous avons calcinée à poids constant.

Premièrement, il a fallu nous assurer de la pureté du produit sur lequel nous avons expérimenté. Dans ce but, nous avons eu recours à la fusion avec le carbonate de sodium.

Depuis plusieurs années, divers travaux ont été effec-

tués dans le laboratoire du professeur Duparc sur la fusion des oxydes des métaux du second groupe avec le carbonate de potassium (1).

Nous avons appliqué les méthodes basées sur ces travaux :

Nous avons donc pesé directement dans un creuset en platine 0 gr. 6765 d'acide tungstique que nous avons calciné à poids constant.

La calcination a été faite d'abord à petite flamme au bec Bunsen, et ensuite au bec Téclu jusqu'à poids constant, ce qui se fait généralement après deux heures.

Nous avons obtenu ainsi 0 gr. 6700 d'acide tungstique à poids constant.

La perte au feu est donc de 0,96 0/0.

Cet acide tungstique calciné à poids constant a été intimement mélangé dans le creuset même avec environ 6 gr. 5 de carbonate de sodium pur et sec. La fusion a été faite d'abord au bec Bunsen et ensuite au chalumeau pendant 15 minutes, la masse étant transparente on laisse refroidir, on reprend par l'eau et on porte à l'ébullition pendant 20 minutes. Le liquide est tout à fait clair, ce qui prouve que l'acide tungstique est pur, car s'il y avait du Fe ou du Mn ces derniers ne seraient pas entrés en solution.

Nous avons répété la même opération avec l'acide

(1) Thèse Bornand, Genève, 1904, *Annales de chimie analytique*, 1904, p. 201 sur l'analyse quantitative de la chromite par MM. Duparc et Leuba. *Annales de chimie analytique*, 1911, p. 1 sur la séparation du fer, du chrome et de l'aluminium par MM. Wunder et Tcharviani Zeitschr. f. Analyt. Chemie 50, p. 49, séparation de ZrO_2 d'avec fer et aluminium par MM. Wunder et Jeanneret, Zeitschr. für analyt. Chemie 51 p. 470 séparation de BeO d'avec fer et aluminium par MM. Wunder et Wenger.

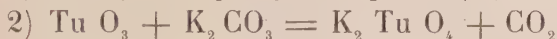
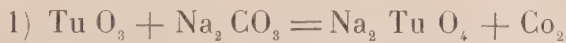
tungstique et le carbonate de potassium c'est-à-dire nous avons pesé directement 0 gr. 7301 de ce corps que nous avons fondu dans le creuset en platine après l'avoir calciné à poids constant. La fusion a été effectuée dans les mêmes conditions que précédemment et la masse fondue, reprise par l'eau, a été portée à l'ébullition pendant 20 minutes.

Le tout est entré en solution, le liquide était parfaitement clair.

Les réactions qui se passent sont les suivantes :

L'acide tungstique se combine avec le sodium ou le potassium, il se forme du tungstate de sodium ou de potassium et de l'acide carbonique.

Voici les formules selon lesquelles les réactions ont lieu :



Après nous être assuré de la pureté de l'acide tungstique que nous possédons, nous avons commencé par vérifier les réactions caractéristiques de cet acide, nous avons trouvé que certaines décrites n'étaient pas tout à fait exactes. Nous indiquerons nos observations personnelles et en plus quelques nouvelles réactions.

1. Les acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique donnent avec les solutions des tungstates un précipité gélatineux blanc.



Ce précipité se forme même en présence des acides organiques.

L'acide acétique et l'acide tartrique ne donnent aucun précipité. Il est insoluble dans un excès d'acide, mais il est soluble dans l'ammoniaque.

2. L'action de l'hydrogène sulfuré sur les tungstates est la suivante : dans les différents traités de chimie on trouve que l'hydrogène sulfuré ne donne pas de précipité dans les solutions basiques ou neutres de tungstate, mais qu'il produit seulement une coloration. Mais l'hydrogène sulfuré fournit un précipité dans les solutions acides de tungstates. Ce précipité ne se forme pas dans les solutions acidulées par les acides organiques.

3. Le sulfure d'ammonium précipite le sulfure de tungstène jaune clair.

4. Le zinc donne dans les solutions des tungstates saturées par les acides sulfurique, chlorhydrique, phosphorique, oxalique, acétique une belle coloration bleue due à la formation d'un oxyde intermédiaire Tu_2O_5 . Nous faisons remarquer que cette coloration est obtenue aussi avec l'étain, le cuivre et le fer et qu'avec les acides nitrique et citrique cette coloration ne se produit pas.

5. Le nitrate d'argent donne un précipité blanc de tungstate d'argent soluble dans l'ammoniaque.

6. Le nitrate mercurieux produit dans les solutions neutres ou faiblement acides un précipité, celui-ci est quantitatif et de couleur jaune. L'acétate de plomb fournit également un précipité.

7. Le sulfate ferreux donne un précipité jaune brunâtre qui ne bleuit pas en présence des acides, différence avec le molybdène.

8. Le tanin en solution acide donne un précipité marron.

9. Les composés insolubles du tungstène se transforment en tungstate soluble, lorsqu'on les fond avec les alcalis ou carbonates alcalins.

10. Les tungstates alcalins fournissent un précipité

blanc avec les sels de Ba, Sr, Ca, Al, Zn, Pb, et les sels mercuriques.

Le précipité que les tungstates donnent avec les sels mercurieux est jaune, avec les sels de cuivre, il est bleuâtre et avec les sels de cobalt, couleur fleur de pêcher.

11. Nous faisons en outre remarquer qu'avec l'eau oxygénée il n'y a pas de réaction des tungstates. Le cyanure de potassium, l'iodure de potassium se comportent de la même manière.

Méthode de dosage quantitatif du tungstène

Sans la donner comme nouvelle, nous allons décrire exactement la méthode que nous avons suivie et qui nous a fourni de très bons résultats.

Nous avons acidulé la solution de tungstate alcalin par l'acide nitrique jusqu'à réaction faiblement acide, ensuite fait bouillir jusqu'à départ d'acide carbonique, après quoi nous ajoutons un léger excès de nitrate mercurieux.

On continue l'ébullition pendant quelques minutes et on laisse refroidir. Il se forme un précipité jaune qui se dépose au fond du bécber.

Pour être sûr que la solution est neutre, on ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque diluée jusqu'à ce que le précipité prenne une coloration noirâtre, on laisse déposer pendant 12 heures, filtre, lave, sèche, brûle le papier à part et calcine dans un creuset en porcelaine.

La calcination se fait d'abord à petite flamme pour éliminer le mercure, elle est achevée à une flamme plus forte jusqu'au poids constant.

Dans toutes les séparations que nous avons faites, nous avons suivi cette méthode et les résultats ont été satisfai-

sants de sorte que nous pouvons la conseiller toujours quand il s'agit d'un dosage précis du tungstène.

LA SÉPARATION DU TUNGSTÈNE D'AVEC LE GLUCINIUM

Wunder et Wenger ont déjà démontré que la glucine ne devient pas du tout soluble par la fusion avec le carbonate de sodium (1).

Une séparation de tungstène et de glucinium doit donc fournir les mêmes résultats que dans le cas d'un mélange avec le fer.

Nous avons pesé dans un creuset en platine 0 gr. 2496 d'oxyde de glucinium que nous avons calciné à poids constant ce qui nous fournit un poids de 0 gr. 1324. Dans le même creuset nous avons pesé 0 gr. 1946 d'acide tungstique lequel calciné à poids constant nous a donné 0 gr. 1908

Ces deux oxydes ont été mélangés dans le creuset même avec environ 4 gr. de carbonate de sodium. La fusion a été commencée avec le bec Teclu et terminée au chalumeau. Après une demi-heure de fusion, celle-ci étant complète, la masse fondue a été reprise par l'eau et portée à l'ébullition pendant 20 minutes. Au liquide bouillant nous avons ajouté environ 1 gr. de Na_2CO_3 solide et sec.

La solution a été filtrée, le liquide passe clair. Le lavage a été fait avec de l'eau chaude.

Sur le filtre il reste un précipité. Celui-ci a été desséché et calciné dans un creuset en platine.

Il pèse 0 gr. 1314.

(1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 51 p. 470. Séparation de Gl O d'avec Fe et Al par MM. Wunder et Wenger.

Dans le filtratum, on a précipité le tungstène d'après la méthode que nous venons de décrire (1).

La filtration a été facile, le lavage a été fait avec de l'eau acidulée faiblement par l'acide nitrique. Le précipité a été desséché séparé du filtre et calciné à poids constant. Celui-ci est jaune et pèse 0 gr. 1897 : c'est de l'acide tungstique.

Nous avons fait un second essai dans les mêmes conditions, nous avons pesé directement dans un creuset en platine 0 gr. 1006 d'oxyde de glucinium nous avons calciné à poids constant ce qui donne 0 gr. 0556 d'oxyde. Dans le même creuset nous avons pesé 0 gr. 5200 d'acide tungstique lequel calciné à poids constant se réduit à 0 gr. 5110

Nous avons ajouté environ 6 gr. Na_2CO_3 fondu une demi-heure, laissé refroidir, repris par l'eau fait bouillir et filtré.

Le filtratum a été traité comme pour le premier essai, il nous a donné 0 gr. 5105 de Tu O_3 .

Le précipité resté sur le filtre nous a donné 0 gr. 0552 d'oxyde de glucinium.

PREMIER ESSAI

Pesé Gl O , 0 gr. 1324, trouvé 0 gr. 1314.

Pesé Tu O_3 , 0 gr. 1908, trouvé 0 gr. 1897.

Si on rapporte en pour cent les résultats obtenus on trouve pour le premier essai, 99,21 o/o d'oxyde de glucinium et 99,42 o/o d'acide tungstique; pour le deuxième essai, on trouve 99,28 o/o d'oxyde de glucinium et 99,9 o/o d'acide tungstique. On voit donc que les pertes sont dans

(1) Voir page 15.

la limite des erreurs permises. Le résultat est par conséquent satisfaisant et la méthode peut être employée.

LA SÉPARATION DU TUNGSTÈNE D'AVEC LE FER

Nous avons pesé directement dans un creuset en platine 0 gr. 1114. Fe_2O_3 que nous avons calciné à poids constant, nous avons ainsi obtenu 0 gr. 1106.

Dans le même creuset, nous avons pesé 0 gr. 3048 d'acide tungstique lequel, calciné, donne un poids constant de 0 gr. 2983.

Nous avons mélangé les deux oxydes avec environ 5 gr. de Na_2CO_3 et nous les avons fait fondre pendant une heure au chalumeau. On a repris par l'eau et fait bouillir pendant 20 minutes en ajoutant du carbonate de sodium à l'ébullition. Après filtration, le précipité resté sur le filtre a été dissout par une solution chaude d'acide chlorhydrique (HCl 60 p.). Le creuset a été lavé avec la même solution. Dans la solution chlorhydrique on a précipité le fer comme d'habitude par l'ammoniaque et la filtration a été faite sur le même filtre. Le précipité, lavé jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus de réaction avec le nitrate d'argent, desséché, calciné, à poids constant, pèse 0 gr. 1138.

Dans le filtratum, nous avons précipité le tungstène comme tungstate mercurieux, en suivant la méthode décrite plus haut, après calcination à poids constant, nous avons trouvé 0 gr. 2950 d'acide tungstique.

Nous avons fait une seconde désagrégation et on a trouvé 0 gr. 1102 de Fe_2O_3 et dans le filtratum 0 gr. 0023 de TuO_3 , ce qui nous donne un total de 0 gr. 2973 de TuO_3 .

Pour faire un deuxième essai, nous avons changé les conditions, en ce sens que nous avons pris environ dix

fois autant d'acide tungstique que d'oxyde de fer, et en outre la fusion avec le carbonate de sodium a été prolongée pendant deux heures.

En effet, nous avons pesé dans un creuset de platine 0 gr. 3152 d'acide tungstique, lequel nous donne, après calcination, un poids constant de 0 gr. 3048 et dans le même creuset 0 gr. 0332 de Fe_2O_3 donne, calciné à poids constant, 0 gr. 0304. En mélangeant le tout avec environ 4 gr. de carbonate de sodium, nous avons maintenu la fusion pendant deux heures, repris par l'eau, porté à l'ébullition pendant 20 minutes, ajouté 1 gr. de carbonate de sodium solide et finalement filtré. Le fer reste sur le filtre et celui qui adhère au creuset a été dissout par l'acide chlorhydrique dilué chaud.

Dans la solution chlorhydrique, le fer a été précipité par l'ammoniaque, lavé, séché et calciné. On retrouve un poids de 0 gr. 308 de Fe_2O_3 .

Dans le filtratum, l'acide tungstique, précipité par le nitrate mercurieux pèse, après calcination à poids constant, 0 gr. 3042.

PREMIER ESSAI

Pesé TuO_3 0 gr. 2983, trouvé 1^{er} filtratum . 0 gr. 2950

trouvé 2^e filtratum . . 0 gr. 0023

Total. 0 gr. 2973

Pesé Fe_2O_3 0 gr. 1106, trouvé après 1^{re} fusion 0 gr. 1132

trouvé après 2^e fusion 0 gr. 1102

DEUXIÈME ESSAI

Une seule fusion pendant deux heures.

Pesé TuO_3 0 gr. 3048, trouvé 0 gr. 3042.

Pesé Fe_2O_3 0 gr. 0304, trouvé 0 gr. 0308.

Si on fait le calcul en pour cent, on trouve, pour le premier essai, 99,66 0/0 de l'acide tungstique pesé et 99,63 0/0 de l'oxyde de fer.

Dans le deuxième essai, nous avons retrouvé 99,80 0/0 d'acide tungstique et 101,3 0/0 de Fe_2O_3 . On voit une certaine différence, mais ces erreurs sont dans les limites permises. Le dosage peut donc être effectué d'après la méthode décrite.

LA SÉPARATION DU TUNGSTÈNE D'AVEC L'ALUMINIUM

Comme dans le minerai de tungstène il y a généralement une petite quantité d'aluminium, nous avons essayé de séparer les deux oxydes après fusion avec le carbonate de sodium par un excès de nitrate d'ammonium comme nous avons séparé le chrome de l'aluminium.

Pour obtenir l'alumine pure, on procède de la manière suivante : on prend du fil d'aluminium, celui-ci est décapé et coupé en petits morceaux, on le dissout lentement dans $\text{HCl } 1/5$. La silice, le carbone, le fer et le cuivre restent non dissous.

L'alumine est ensuite précipitée par l'ammoniaque, calcinée et gardée dans un flacon hermétiquement fermé.

C'est de cette manière qu'on est sûr d'obtenir de l'alumine pure.

Nous avons pris un creuset en platine dans lequel nous avons pesé directement 0 gr. 1857 de TuO_3 . Nous l'avons calciné à poids constant et nous avons obtenu un poids de 0 gr. 1815.

Dans le même creuset, nous avons pesé 0 gr. 2373 de Al_2O_3 , lequel, calciné à poids constant, donne 0 gr. 2207. Nous avons mélangé dans le creuset même les deux oxy-

des avec environ 6 gr. de Na_2CO_3 et maintenu la fusion pendant deux heures, laissé refroidir, repris par l'eau et porté à l'ébullition pendant 20 minutes. Comme dans les autres cas nous avons ajouté 1 gr. de Na_2CO_3 . On obtient une solution claire, ce qui prouve que les deux oxydes ont été transformés dans leurs sels de sodium correspondants.

A cette solution on ajoute un excès de nitrate d'ammonium et on fait bouillir jusqu'à départ complet de l'ammoniaque.

Le liquide a été filtré, le précipité, resté sur le filtre, calciné à poids constant, nous donne 0 gr. 2200 de Al_2O_3 .

Dans le filtratum, le tungstène, précipité comme d'habitude, donne un poids de 0 gr. 1811.

Pesé Al_2O_3 0 gr. 2207, trouvé 0 gr. 2200.

Pesé WO_3 0 gr. 1815, trouvé 0 gr. 1811.

Rapporté en pour cent, on trouve 99,68 0/0 de Al_2O_3 et 99,77 0/0 de TuO_3 .

On peut facilement voir que la méthode est bonne, les pertes n'étant pas appréciables.

Avant de passer au chapitre suivant, nous voulons rappeler qu'on peut, par cette méthode, séparer le tungstène, le fer et l'aluminium entre eux ainsi qu'un mélange de tungstène, fer, aluminium et glucinium.

En effet, nous avons décrit dans ce chapitre la séparation du tungstène d'avec le fer et du tungstène d'avec le glucinium; pour la séparation du fer d'avec le glucinium et l'aluminium, on n'a qu'à suivre la méthode décrite par MM. Wunder et Wenger (1).

(1) Zeitschr f analyt. Chemie 51 P. 470. Séparation de GlO d'avec Fe et Al.

CHAPITRE II

Nous n'avons voulu nous rendre compte de l'action des carbonates alcalins fondus sur les terres rares, car nous avons eu l'intention d'appliquer pour la séparation du tungstène d'avec ces terres la même méthode que nous avons employée pour la séparation de ce métal d'avec le fer, l'aluminium, le glucinium, séparations qui ont été décrites dans le chapitre précédent.

Nous avons essayé également l'action de l'acide chlorhydrique chaud à 50/0 sur les oxydes de métaux rares, après leur désagrégation avec le carbonate de sodium, nous donnons les résultats obtenus dans ce même chapitre et aussi l'action du carbonate de sodium en fusion sur les acides niobique et tantalique (1). Les oxydes des terres rares ainsi que les acides niobique et tantalique, ont été mis gracieusement à notre disposition par M. le professeur-docteur L. Duparc, directeur du Laboratoire de chimie analytique de l'Ecole de chimie de Genève.

(1) Ces produits provenant de M. C.-F. Kahlbaum, de Berlin et de M. E. Merk Darmstadt.

I. OXYDE DE CERIUM

a) *Action du carbonate de sodium en fusion sur l'oxyde de cerium.*

Première expérience. — Nous avons pesé dans un creuset en platine 0 gr. 2120 d'oxyde de cerium pur, on a ensuite calciné jusqu'à poids constant, ce qui donnait 0 gr. 2083, d'où une perte en poids de 1,75 0/0.

La substance a été mélangée avec 4 gr. de Na_2CO_3 et fondue d'abord au bec Téclu puis au chalumeau pendant 45 minutes. La masse a été reprise par 200 cmc. d'eau portée à l'ébullition pendant 20 minutes; le précipité, après avoir été filtré, lavé à l'eau froide et calciné, pesait 0 gr. 1903. Le filtratum acidulé par $\text{Az O}_3\text{H}$ a été précipité par l'ammoniaque, le précipité calciné pesant 0 gr. 0150, soit 7,2 0/0 de la quantité employée, qui avait passé en solution.

Comme nous avons employé des filtres ordinaires, nous pensons qu'une petite partie de l'oxyde, qui est en poudre très fine, avait traversé le papier. En outre, il faut, d'après nos expériences antérieures, toujours ajouter au moment de l'ébullition environ 1 gr. de Na_2CO_3 sec et solide pour avoir tout le précipité sur le filtre. Tel est le cas par exemple pour la zircone et pour l'oxyde de glucinium et même pour l'oxyde de fer.

Deuxième expérience. — Dans cette expérience nous nous sommes servi de filtres spéciaux (1) et au mo-

(1) Doppel Barytfiltre, n° 417 de la maison Max Dreverhoff de Dresde.

ment de l'ébullition nous avons ajouté environ 1 gramme de carbonate de sodium sec. Le résultat obtenu diffère de celui de la première expérience.

Nous avons comme précédemment pesé dans un creuset en platine 0 gr. 2035 d'oxyde de cérium qui après calcination a donné 0 gr. 1988. Nous avons ajouté dans le creuset même environ 3 gr. de carbonate de sodium mélangé et fondu dans les mêmes conditions que pour le premier essai. Après une fusion de 45 minutes, on a laissé refroidir, repris par l'eau, porté à l'ébullition pendant 20 minutes en ajoutant environ 1 gr. de carbonate de sodium, nous avons filtré sur un filtre spécial, desséché, séparé du filtre, calciné et pesé. Nous avons trouvé 0 gr. 1980 d'oxyde de cérium, dans le filtratum acidulé par HCL et précipité avec H_3N , on observe la formation d'un léger précipité. Celui-ci pèse 0 gr. 0006. On peut voir nettement l'influence exercée par l'addition de Na_2CO_3 au moment de l'ébullition et de l'importance du choix du filtre.

b) *Action du carbonate de potassium en fusion sur l'oxyde de cérium.*

Comme avec le carbonate de sodium, nous avons fait avec le carbonate de potassium 2 expériences, l'une avec le filtre ordinaire et sans addition de carbonate à l'ébullition et l'autre avec un filtre spécial et en ajoutant du carbonate au moment de l'ébullition.

Première expérience. — Nous avons pesé directement dans le creuset en platine 0 gr. 2043 d'oxyde de cérium, calciné à poids constant, il reste 0 gr. 2005. Nous avons ajouté environ 4 gr. de carbonate de potassium, fait fondre pendant une heure, laissé refroidir

repris par l'eau, porté à l'ébullition pendant 20 minutes, filtré et lavé à l'eau froide.

Le précipité, séché, séparé du filtre, calciné et pesé, on a trouvé 0 gr. 1967, soit une perte de 1,80 0/0.

Dans le filtratum acidulé et précipité par l'ammoniaque, nous n'avons rien trouvé.

Deuxième expérience. — Dans cette expérience nous avons employé le filtre spécial et à l'ébullition nous avons ajouté du K_2CO_3 environ 1 gr.

Le poids primitif de l'oxyde de cerium, pesé directement dans un creuset en platine, était de 0 gr. 2172, après calcination, il nous est resté 0 gr. 2132. Après fusion avec 4 gr. K_2CO_3 pendant 45 minutes, nous avons laissé refroidir, ensuite repris par l'eau, porté à l'ébullition pendant 20 minutes.

La solution étant filtrée, il reste sur le filtre un précipité, lequel séché et calciné pèse 0 gr. 2110. Le filtratum était limpide. Après avoir acidulé par HCL et précipité par l'ammoniaque, nous avons obtenu un faible précipité qui après calcination pesait 0 gr. 0019.

Dans la suite, pour toutes les expériences, nous avons employé des filtres spéciaux pour la filtration et à l'ébullition nous avons toujours ajouté un gramme de carbonate alcalin sec.

D'après ces expériences on peut voir que la fusion au carbonate de sodium attaque moins l'oxyde de cérium que la fusion au carbonate de potasse.

II. OXYDE DE LANTHANE.

a) *Action du carbonate de sodium en fusion sur l'oxyde de lanthane.*

Nous avons pesé dans un creuset en platine 0 gr. 2147, après calcination, il nous reste un poids de 0 gr. 1847.

On a fondu cet oxyde avec trois grammes Na_2CO_3 pendant une heure au chalumeau.

Après refroidissement, on a repris par l'eau et porté à l'ébullition pendant 20 minutes avec addition de 1 gramme de Na_2CO_3 .

Après filtration, dessiccation et calcination, le résidu pesait 0 gr. 1838. Dans la solution filtrée, on obtient un trouble si faible que nous n'avons pas jugé nécessaire de le filtrer. Par le calcul, on trouve une perte de 0 gr. 0009.

b) *Action du carbonate de potassium en fusion sur l'oxyde de lanthane.*

Comme précédemment nous avons pesé dans un creuset en platine 0 gr. 2087 d'oxyde qui ont donné après calcination à poids constant 0 gr. 1788. Nous avons ajouté 3 gr. de K_2CO_3 mélangé intimément et fondu pendant une demi-heure au chalumeau.

La fusion étant terminée, nous avons laissé refroidir et après nous avons repris par l'eau et porté à l'ébullition pendant 20 minutes en ajoutant 1 gr. de K_2CO_3 . On a ensuite filtré, lavé, séché et calciné.

Le résidu pesait 0 gr. 1753. La perte calculée est de 0 gr. 0035.

III. OXYDE DE DIDYME.

a) *Action du carbonate de sodium en fusion sur le mélange de néodyme et de praseodyme (ancien didyme).*

Les expériences ont été faites dans les mêmes conditions que pour les deux autres oxydes. Dans un creuset en platine, nous avons pesé 0 gr. 2087 d'oxyde de didyme qui ont donné après calcination 0 gr. 1788 après fusion avec environ 4 gr. de carbonate de sodium pendant une heure au chalumeau, on a fait bouillir la solution pendant

20 minutes en ajoutant 1 gr. Na_2CO_3 . En filtrant à chaud, nous avons obtenu un liquide limpide qui par refroidissement se troubla et laissa déposer après quelques heures un précipité blanc cristallin.

A la première filtration, le précipité resté sur le filtre a été lavé, séché, puis séparé du filtre et calciné. Il pesait 0 gr. 1629.

Le dépôt cristallin a été aussi reçu sur un filtre lavé, calciné et pesé. On a trouvé 0 gr. 0280 soit une perte de 14,66 %.

Les 0 gr. 1629 provenant de l'essai précédent ont été refondus et traités de la même manière sur le filtre. Nous avons trouvé 0 gr. 1376, à froid, il s'est déposé un précipité cristallin lequel, reçu sur un filtre séché et calciné, pèse 0 gr. 0251 ce qui fait une perte de 15,4 %.

Une troisième et dernière fusion nous a donné en partant du poids de 0 gr. 1376 comme partie insoluble 0 gr. 1225 et à froid il se dépose 0 gr. 0150 soit 11 %.

La perte totale après ces trois opérations a donc été de 38 % environ.

b) *Action du carbonate de potassium en fusion sur l'oxyde de didyme.*

Un poids de 0 gr. 1688 d'oxyde pesé directement dans un creuset en platine se réduit à 0 gr. 1626 après calcination. Mélangé avec 3 gr. K_2CO_3 et fondu au chalumeau pendant une heure la fusion est complète.

En laissant refroidir et en reprenant par l'eau, en portant à l'ébullition pendant 20 minutes avec addition de 1 gr. de carbonate de potassium et en filtrant à chaud, on trouve que le précipité resté sur le filtre pèse 0 gr. 1490. La

liqueur filtrée et précipitée par l'ammoniaque donne un précipité, lequel pèse 0 gr. 0132 soit 12 $\frac{0}{0}$.

Le premier précipité de 0 gr. 1490, traité de la même façon, donne comme partie insoluble 0 gr. 1337 et en solution de 0 gr. 0150 soit 10 $\frac{0}{0}$, enfin les 0 gr. 1337 fondus de nouveau ont laissé 0 gr. 1175 d'insoluble et 0 gr. 0160 en solution, ce qui correspond à 11,97 $\frac{0}{0}$.

IV. ERBIUM

a) *Action du carbonate de sodium en fusion sur l'oxyde d'erbium.*

Nous avons pesé directement dans un creuset en platine 0 gr. 1998 d'oxyde d'erbium. Celui-ci a été calciné à poids constant et nous a donné un poids de 0 gr. 1947 après fusion avec 3 gr. Na_2CO_3 au chalumeau pendant une heure nous avons repris par l'eau, ajouté du Na_2CO_3 à la solution portée à l'ébullition et nous avons filtré à chaud, le résidu pesait 0 gr. 1313. Le filtratum après refroidissement laisse déposer un précipité, lequel, reçu sur un filtre séché et calciné pèse 0 gr. 0528. Dans la solution acidulée, nous avons obtenu par précipitation avec l'ammoniaque 0 gr. 0105, soit 5,4 $\frac{0}{0}$. Une deuxième opération avec 0 gr. 1313 a donné dans les mêmes conditions 0 gr. 1007 de résidu, 0 gr. 0249 de dépôt à froid, et 0 gr. 0054 par précipitation avec l'ammoniaque.

b) *Action du carbonate de potassium en fusion sur l'oxyde d'erbium.*

Le poids pesé dans le creuset en platine était de 0 gr. 1975 et il se réduit à 0 gr. 1941 gr. après calcination à poids constant.

Nous avons ajouté dans le creuset 3 gr. de K_2CO_3 et fondu au chalumeau pendant une heure.

Après refroidissement la masse fondue, reprise par l'eau, a été portée à l'ébullition pendant 20 minutes et additionnée d'un gramme de K_2CO_3 . Nous avons filtré à chaud et obtenu un liquide limpide qui est resté tel après refroidissement, ce n'est qu'après plusieurs heures que nous avons observé un très léger trouble, le résidu insoluble pesait 0 gr. 1231, le filtratum acidulé et précipité par l'ammoniaque a donné 0 gr. 0708, soit 37,5 0/0.

V. THORIUM

a) *Action du carbonate de sodium en fusion sur l'oxyde de thorium.*

Nous avons pesé directement 0 gr. 2032 d'oxyde de thorium dans un creuset en platine. Après calcination à poids constant, il nous reste 0 gr. 2020. Nous avons ajouté 3 grammes de carbonate de sodium, après fusion, nous avons repris par l'eau, porté à l'ébullition pendant 20 minutes avec environ 1 gr. de Na_2CO_3 sec; la filtration a été faite à chaud. Le résidu séché et calciné pesait 0 gr. 2007

Le filtratum était limpide et restait tel. Après refroidissement, nous avons acidulé et précipité par l'ammoniaque ce qui nous a fourni 0 gr. 0011 d'oxyde, soit 0,62 0/0.

b) *Action du carbonate de potassium en fusion sur l'oxyde de thorium.*

En partant de 0 gr. 2090 d'oxyde de thorium, on obtient 0,2076 à poids constant. Après fusion, pendant une heure

au chalumeau avec 3 gr. K_2CO_3 la masse refroidie a été reprise par l'eau et portée à l'ébullition pendant 20 minutes avec addition de 1 gr. K_2CO_3 sec. La filtration à chaud laisse un résidu de 0 gr. 2068. Le filtratum était limpide, mais légèrement coloré en jaune pendant qu'il était chaud.

A froid, il devenait incolore, sans formation de précipité.

La solution acidulée traitée par l'ammoniaque nous a donné un très léger précipité qui, après filtration et calcination, pesait 0 gr. 0005.

Action du carbonate de sodium en fusion sur l'acide niobique — Nous avons pesé dans un creuset en platine 0 gr. 3494 d'acide niobique, que nous avons calciné à poids constant, et obtenu ainsi 0 gr. 3170

L'acide niobique qui, en poudre très fine est blanc, passe au jaune après calcination.

Nous avons ajouté 5 gr. de carbonate de sodium à l'acide calciné et nous l'avons fondu pendant une heure au chalumeau; la fusion étant tranquille on a repris par l'eau, porté à ébullition, ajouté 1 gr. de carbonate de sodium.

Après 20 minutes d'ébullition, on obtient un liquide trouble qui après repos laisse déposer un précipité assez abondant.

Nous avons filtré. Le filtratum est clair. Le précipité lavé avec de l'eau chaude se dissout en majeure partie; sur le filtre, il reste un précipité qui pèse 0 gr. 0068.

Il passe en solution par une première fusion avec le carbonate de sodium un poids de 0 gr. 0550, soit 17,350/0.

Le poids de l'acide niobique non entré en solution, mais

dissout par lavage avec de l'eau chaude est de 0 gr. 2296, soit 72, 42 0/0. Dans les deux filtratums, nous avons précipité l'acide niobique en acidulant d'abord avec l'acide chlorhydrique et neutralisant ensuite par l'ammoniaque.

Le précipité du premier filtratum pèse après calcination 0 gr. 0082 et celui du deuxième filtratum pèse 0 gr. 0163

Les derniers filtratums ne donnent plus de réaction avec l'acide sulfurique. Nous avons donc retrouvé en total 0 gr. 3159 soit 99 65 0/0.

Action du carbonate de sodium en fusion sur l'acide tantalique.

Comme pour l'acide niobique, nous avons pesé dans un creuset en platine 0 gr. 3270 d'acide tantalique, qui donne après calcination à poids constant 0 gr. 3178.

Nous l'avons mélangé dans le creuset même avec environ 4 gr. de carbonate de sodium; fondu pendant une heure au chalumeau, laissé refroidir, repris par l'eau, porté à l'ébullition pendant 20 minutes avec adjonction de carbonate de sodium, la solution est trouble et laisse déposer un précipité. Après un repos de quelques heures, nous avons filtré, le précipité, lavé avec de l'eau chaude, séché et calciné, pèse 0.0864 gr., soit 27,15 0/0 non entré en solution.

Dans le filtratum, nous avons ajouté de l'acide sulfurique, il se forme un précipité assez abondant. Après avoir fait bouillir et laissé déposer quelques heures, on a filtré et lavé avec une solution chaude d'acide sulfurique faible.

Le précipité séché et calciné pèse 0 gr. 2302, soit 72,43 0/0. Pesé 0 gr. 3178, trouvé non entré en solution 0 gr. 0864
trouvé entré en solution. . . 0 gr. 2302

Total. 0 gr. 3166

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE CHAUD A 50/0 SUR LES
OXYDES DES MÉTAUX RARES APRÈS LEUR DÉSAGRÉGATION
AVEC LE CARBONATE DE SODIUM.

Nous avons jugé nécessaire d'essayer l'action de l'acide chlorhydrique chaud à 50/0 sur les oxydes de terres rares étant donné que c'est une opération qui s'emploie assez souvent dans la séparation de ces terres et les auteurs ne sont pas d'accord en ce qui concerne leur solubilité ou insolubilité dans ce réactif. Nous donnons ici les résultats de nos expériences.

Thorium. — L'oxyde de thorium fondu, à fusion tranquille, avec dix fois son poids de carbonate de sodium refroidi, repris par l'eau, filtré, lavé et le précipité traité sur le filtre avec une solution d'acide chlorhydrique chaud à 50/0 ne se dissout pas.

Lanthane. — L'oxyde de lanthane traité de la même manière passe intégralement en solution.

Cérium. — L'oxyde de cérium, après désagrégation, est insoluble dans l'acide chlorhydrique chaud à 50/0.

Erbium. — L'oxyde d'erbium, reçu sur un filtre, après l'avoir fondu avec le carbonate de sodium, étant traité avec HCL chaud à 50/0 passe en solution.

Mélange de méodyme et de praseodyme (ancien didyme).
— L'oxyde de didyme est complètement soluble dans les mêmes conditions.

CHAPITRE III

Dans ce chapitre nous décrivons la séparation du Tu d'avec le thorium, lanthane, cérium, erbium et didyme.

Notre manière de procéder est la suivante :

Nous calcinons dans un creuset en platine les oxydes des métaux rares à poids constant, on les mélange avec environ dix fois leur poids de carbonate de sodium, on maintient la fusion jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de bulles gazeuses, ce qui dure environ une heure.

On laisse refroidir et la masse est reprise par l'eau. On porte à l'ébullition pendant 20 minutes en ajoutant 1 gr. Na_2CO_3 , après quoi on laisse déposer, ensuite on filtre à chaud ou à froid selon le cas.

Par cette fusion le tungstène passe en solution sous forme de tungstate de sodium, tandis que les terres rares restent quantitativement sur le filtre.

Nous avons employé des filtres spéciaux et nous avons travaillé autant que possible dans les mêmes conditions, c'est-à-dire, nous avons pris toujours les poids d'acide tungstique et d'oxyde dans le même rapport avec le poids de la substance à doser, les lavages ont été faits toujours avec des solutions de même concentration.

Les précipités ont toujours été séparés du filtre, celui-ci a été incinéré et ensuite calciné avec le précipité dans un creuset en platine. Le tungstène a été précipité par le

nitrate mercurieux en solution faiblement acide d'après la méthode décrite

SÉPARATION DU TUNGSTÈNE ET DU THORIUM

Première expérience. — Nous avons pesé dans un creuset en platine 0 gr. 2412 d'acide tungstique lequel, calciné à poids constant, donne 0 gr. 2376. Dans le même creuset, nous avons ajouté 0 gr. 1192 de thorium lequel, après calcination, pèse 0 gr. 1154.

On a mélangé le tout avec environ 4 gr. de Na_2CO_3 , fondu au chalumeau pendant une heure. Après refroidissement on a repris par l'eau, porté à l'ébullition pendant 20 minutes après addition d'un gramme de carbonate de sodium. On a laissé déposer et on a filtré à chaud. Le précipité, lavé avec de l'eau, séché et calciné, pèse 0 gr. 1184 soit 102,59 o/o. Le tungstène, précipité d'après la méthode décrite, pèse 0 gr. 2302 soit 96,88 o/o.

Deuxième expérience. — Le poids d'acide tungstique pesé directement était de 0 gr. 2432, calciné à poids constant, il se réduit à 0,2390 gr.

Celui de l'oxyde de thorium étant de 0 gr. 1144 devient 0,1124 après calcination. Le tout mélangé, est, avec 4 gr. de Na_2CO_3 , fondu au chalumeau pendant une heure, repris par l'eau, porté à l'ébullition avec 1 gr. Na_2CO_3 .

On laisse déposer puis après filtration on lave à l'eau faiblement nitrique, le précipité séché est séparé du filtre et calciné, on a trouvé 0,1119 soit 99,55 o/o. L'acide tungstique retrouvé, calciné à poids constant, pesait 0 gr. 2384 soit 99,74 o/o.

PREMIER ESSAI

Pesé Th O₂ 0 gr. 1154, trouvé 0 gr. 1184

Pesé Tu O₃ 0 gr. 2376, trouvé 0 gr. 2302.

DEUXIÈME ESSAI

Pesé Th O₂ 0 gr. 1121, trouvé 0 gr. 1119

Pesé Tu O₃ 0 gr. 2390, trouvé 0 gr. 2384

On tire d'ici la conclusion que la séparation peut se faire par cette méthode, mais le lavage doit se faire avec de l'eau faiblement nitrique.

SÉPARATION DU TUNGSTÈNE ET DU LANTHANE.

Nous avons pesé dans un creuset en platine 0 gr. 2134 d'acide tungstique, calciné à poids constant il pèse 0 gr. 2108.

Dans le même creuset, nous avons pesé 0 gr. 1144 d'oxyde de lanthane lequel donne après calcination 0 gr. 0954.

On mélange avec environ 4 gr. de Na₂ CO₃ et l'on maintient en fusion au chalumeau pendant une heure, on laisse refroidir, et l'on reprend par l'eau à l'ébullition pendant 20 minutes en ajoutant 1 gr. Na₂ CO₃. On laisse déposer et l'on filtre.

Le lavage est fait avec de l'eau faiblement alcaline.

Le précipité resté sur le filtre a été dissout dans l'acide chlorhydrique chaud à 5 °.

La solution chlorhydrique rendue ammoniacale donne un précipité lequel filtré, lavé et calciné pèse 0 gr. 0946 soit 99.16 %.

Dans le premier filtratum l'acide tungstique précipité par le nitrate mercurieux pèse 0 gr. 2101 soit 99.66 %.

Pesé La_2O_3 0 gr. 0954, trouvé 0 gr. 0946.

Pesé Tu O_3 0 gr. 2108, trouvé 0 gr. 2101.

La méthode donne des bons résultats et peut par conséquent être employée.

SÉPARATION DU TUNGSTÈNE ET DU CÉRIUM.

Première expérience. — Pour effectuer cette séparation, nous nous sommes trouvé en face d'une difficulté résultant du fait que les deux oxydes mélangés et calcinés fondent en donnant un tungstate de cérium volatil.

En effet, nous avons pesé dans un creuset en platine 0 gr. 2184 d'acide tungstique, lequel calciné à poids constant donne 0 gr. 2158. Dans le même creuset, nous avons ajouté l'oxyde de cérium et calciné. Le poids total diminue et nous avons arrêté la calcination à un moment où l'oxyde de cérium aurait été réduit à un poids de 0 gr. 0948, la désagrégation a été faite avec 4 gr. de carbonate de sodium on a repris par l'eau, porté à l'ébullition, ajouté 1 gr. de carbonate de sodium, laissé déposer et filtré.

Le précipité traité sur le filtre avec une solution chaude de HCl à 5 % ne se dissout point, séché et calciné il pèse 0 gr. 1022 soit 107.80 % et l'acide tungstique pèse après calcination 0 gr. 2075 soit 96.61 %.

Les résultats ne sont pas bons et nous avons changé les conditions dans lesquelles nous travaillions en ce sens que nous avons d'abord pesé et calciné les oxydes séparément et que nous les avons ensuite mélangés dans un seul creuset et fondu avec le carbonate de sodium.

Deuxième expérience. — Le poids constant de l'oxyde de cérium calciné était de 0 gr. 1364 celui de Tu O_3 était

de 0 gr. 2272. La désagrégation a été faite comme d'habitude et nous avons trouvé 0 gr. 2265 d'acide tungstique, soit 99.70 $\frac{0}{100}$ et 0 gr. 1353 d'oxyde de cérium soit 99.19 $\frac{0}{100}$.

Premier essai.

Pesé Ce O₂ 0 gr. 0948, trouvé 0 gr. 1022.

Pesé Tu O₃ 0 gr. 2158, trouvé 0 gr. 2075.

Deuxième essai.

Pesé Ce O₂ 0 gr. 1364, trouvé 0 gr. 1353.

Pesé Tu O₃ 0 gr. 2272, trouvé 0 gr. 2265.

SÉPARATION DU TUNGSTÈNE ET DE L'ERBIUM

Première expérience. — Nous avons pesé dans un creuset en platine 0 gr. 2382 d'acide tungstique que nous avons calciné à poids constant. Il restait 0 gr. 2352. Dans le même creuset le poids primitif d'oxyde d'erbium pesé était de 0 gr. 1225, il était réduit à 0 gr. 1176 après calcination à poids constant.

Comme pour les autres séparations, nous avons mélangé les 2 oxydes avec environ 4 gr. de carbonate de sodium. La fusion au chalumeau a été maintenue pendant une heure.

La masse fondue a été après refroidissement reprise par l'eau et portée à l'ébullition pendant 20 minutes en en ajoutant 1 gr. de Na₂ CO₃ solide et sec. Après avoir laissé refroidir et déposer pendant 12 heures, nous avons filtré. Le précipité resté sur le filtre a été traité avec une solution chaude d'acide chlorhydrique à 5 o/o, le précipité se dissout presque entièrement.

Le filtre incinéré pèse 0,0098 gr.

La solution chlorhydrique rendue ammoniacale donne un précipité gélatineux, nous avons fait bouillir, laissé déposer et filtré à froid. Lavé, séché et calciné le précipité pèse 0 gr. 1060 ce qui donne un total de 0 gr. 1158 d'oxyde d'erbium soit 98,46 o/o.

Dans le filtratum, l'acide tungstique précipité et calciné à poids constant pèse 0 gr. 2342 ce qui fait 99,61 o/o.

Deuxième expérience. -- Le mode d'opération a été le même que celui de la première expérience, mais l'oxyde d'erbium reçu directement sur le filtre a été séché, calciné et pesé sans le traiter par l'acide chlorhydrique et le reprécipiter par l'ammoniaque.

Nous avons pesé 0 gr. 2274 d'acide tungstique qui donne après calcination 0 gr. 2248. Dans le même creuset, on a pesé 0 gr. 1816 d'oxyde d'erbium, qui pesait après calcination à poids constant 0 gr. 1777.

La fusion au carbonate de sodium a duré une heure. La masse refroidie a été reprise par l'eau, portée à l'ébullition pendant 20 minutes avec addition de carbonate de sodium solide. La filtration a été faite à froid.

Le précipité séparé du filtre, séché et calciné, pesait 0 gr. 1767 soit 99,38 o/o.

Dans le filtratum, on a trouvé 0 gr. 2242 d'acide tungstique, soit 99,73 o/o.

On voit que le résultat est assez bon et que la méthode peut être employée.

PREMIER ESSAI

Pesé Er O 0 gr. 1176, trouvé 0 gr. 1158.

Pesé Tu O₃ 0 gr. 2352, trouvé 0 gr. 2342.

DEUXIÈME ESSAI

Pesé Er O 0 gr. 1777, trouvé 0 gr. 1767

Pesé Tu O₃ 0 gr. 2248, trouvé 0 gr. 2242.

SÉPARATION DU TUNGSTÈNE D'AVEC LE DIDYME.

En mélangeant les deux oxydes pour les calciner à poids constant, nous avons observé qu'ils fondent en donnant une masse légèrement colorée en rose. Il se forme un tungstate de didyme, et il est à remarquer que par calcination cette masse diminue de poids. Pour pouvoir effectuer la séparation, nous étions obligé de calciner les deux oxydes séparément et les mélanger ensuite dans un seul creuset.

Nous avons pesé 0 gr. 1366 d'oxyde de didyme, calciné à poids constant, il reste 0 gr. 1292. Dans un autre creuset 0 gr. 2328 d'acide tungstique, donnent 0 gr. 2282. Nous avons ajouté environ 4 grammes de carbonate de sodium et maintenu en fusion pendant une heure au chalumeau. Nous avons repris par l'eau et porté à l'ébullition pendant 20 minutes après addition de carbonate de sodium. Après dépôt on filtre à froid. Le précipité traité sur le filtre même avec l'acide chlorhydrique chaud à 5% se dissout. Le filtre incinéré pèse 0 gr. 0031. La solution chlorhydrique, rendue ammoniacale donne un précipité, lequel filtré, lavé, séché et calciné, pèse 0 gr. 1265. Ce qui fait un total de 0 gr. 1296 d'oxyde de didyme, soit 100, 3%. Dans le filtratum, nous avons trouvé 0 gr. 2274 d'acide tungstique, ce qui fait 99, 55 %.

Pesé Di₂O₃, 0 gr. 1292, trouvé 0 gr. 1296.

Pesé TuO₃, 0 gr. 2282, trouvé 0 gr. 2274.

Le résultat est donc satisfaisant.

CONCLUSIONS

Le résultat pratique de notre travail peut se résumer comme suit :

Nous avons contribué à la connaissance des terres rares, et à leurs relations chimiques de même qu'à celles du tungstène.

Nous avons montré l'utilité de nos observations pour leur emploi dans l'analyse quantitative, en établissant un certain nombre de séparations et de dosages.

Nos études permettent de séparer les terres rares, prises isolément d'avec l'aluminium, le fer et le tungstène par fusion avec le carbonate de sodium.

Nous indiquons le moyen de doser l'aluminium, le fer, le tungstène dans la solution filtrée, et en outre, nous avons étudié la solubilité du résidu restant dans l'acide chlorhydrique à 5 %.

Les oxydes mélangés se comportent différemment.

Dans tous les cas, nos recherches constituent, comme l'on voit, un pas en avant dans le domaine de la chimie analytique et nous espérons que le temps et les efforts que nous y avons consacrés, ne sont pas perdus.

Vu, bon à imprimer
Le Président de la thèse.
A. VILLIERS.

Vu :
Le Directeur de l'Ecole,
H. GAUTIER.

Vu et permis d'imprimer :
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
L. LIARD.

